

EP0058331B1 19850612 Polyamide moulding compounds Assignee/Applicant:
BAYER AG **Inventor(s)** : GRIGO ULRICH DR ; FAHNLER FRIEDRICH ; BINSACK RUDOLF DR
; MORBITZER LEO DR ; LINDNER CHRISTIAN DR **Priority (No,Kind,Date)** : DE3105364 A
19810213 I **Application(No,Kind,Date)**: EP82100695 A 19820202 **IPC**: 4C 08L 77/00 A
Language of Document: GER **Abstract**:

Thermoplastische Formmassen aus Polyamiden, Pfropf- produkten aus gegebenenfalls
substituiertem Polybutadien und Estern der (Meth) acrylsaeure und gegebenenfalls Styrol
und Acrylnitril und fuer Polyamide ueblichen Weichmachern.

Legal Status:

Date	+/-	Code	Description
19820825	(+)	17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED Effective date: 19820202;
19820825	(+)	AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES: DE FR GB IT
19850130	(+)	ITF	IT: TRANSLATION FOR A EP PATENT FILED New owner name: ING. C. GREGORJ S.P.A.;
19850612	(+)	AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES: DE FR GB IT
19850718		REF	CORRESPONDS TO: Corresponding patent document: 3264099; Country code of corresponding patent document: DE; Publication date of corresponding patent document: 19850718;
19850809	(+)	ET	FR: TRANSLATION FILED
19860312	(-)	26	OPPOSITION FILED New owner name: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Effective date: 19860111;
19860312	(-)	26	OPPOSITION FILED Opponent name: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Effective date: 19860111;
19901128	(+)	27C	TERMINATION OF OPPOSITION PROCEDURE Effective date: 19900709;
19910228		ITTA	IT: LAST PAID ANNUAL FEE
19950927	(-)	GBP	GB: EUROPEAN PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF C RENEWAL FEE Effective date: 19950202;
19951229		REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE : FR; : ST;
19960508	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE : DE; Effective date: 19951101;
19960508	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE : FR; Effective date: 19951031;
19960508	(-)	25	LAPSED IN A CONTRACTING STATE : GB; Effective date: 19950202



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 058 331 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
12.06.85

21 Anmeldenummer: 82100695.4

22 Anmeldetag: 02.02.82

51 Int. Cl.: **C 08 L 77/00, C 08 L 51/04,
C 08 L 53/02, C 08 L 55/02,
C 08 K 5/05, C 08 K 5/10,
C 08 K 5/20, C 08 K 5/34,
C 08 K 5/43**

54 **Polyamid-Formmassen.**

30 **Priorität: 13.02.81 DE 3105364**

43 **Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.08.82 Patentblatt 82/34**

45 **Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.08.85 Patentblatt 85/24**

84 **Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT**

56 **Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 001 245
US - A - 4 173 556**

**R. VIEWEG et al. "Kunststoff-Handbuch" Band VI
"Polyamide" 1966, CARL HANSER VERLAG, München**

73 **Patentinhaber: BAYER AG, Konzernverwaltung RP
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

72 **Erfinder: Grigo, Ulrich, Dr., c/o Mobay Chemical
Corporation, New Martinsville, W.Va. 26155 (US)
Erfinder: Fahnier, Friedrich, Wimmersweg 60,
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: Binsack, Rudolf, Dr., Bethelstrasse 4a,
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: Morbitzer, Leo, Dr., Rungestrasse 50,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Lindner, Christian, Dr., Riehler Strasse 200,
D-5000 Köln 60 (DE)**

EP 0 058 331 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen aus Polyamiden, einem Pflropfprodukt auf Polydian-Basis und Weichmachern, die sich durch hohe Zähigkeit, ausgezeichnete Flexibilität, Wechselknickfestigkeit und dauerhafter Oberflächenbeschaffenheit auszeichnen.

Aus der DE-OS 2 742 176 ist bereits bekannt, die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit von Polyamiden durch Zumischen von Pflropfpolymerisaten aus vernetzten Polybutadienen und aufgepfropften (Meth)acrylsäureestereinheiten zu erhöhen. Diese Formmassen besitzen ein hohes Zähigkeitsniveau, sind jedoch für bestimmte Anwendungszwecke, z.B. Schuhsohlen und Schläuche nicht geeignet, da hierfür ihre elastischen Eigenschaften nicht immer ausreichen.

Es ist bekannt, dass diese Eigenschaften durch Zusatz von Weichmachern verbessert werden können. Die üblichen niedermolekularen Weichmacher diffundieren relativ rasch an die Oberfläche von Polyamidformkörpern, wodurch diese mit der Zeit verspröden und durch die Ablagerungen des Weichmachers ein unerwünschtes, unansehnliches Aussehen zeigen.

Gemäss der Lehre des US-PS 4 173 556 ist es sogar von Nachteil, thermoplastischen Legierungen aus vernetztem Kautschuk und Polyamiden niedermolekulare Weichmacher zuzusetzen, da dadurch die elastischen Eigenschaften verschlechtert werden.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass man nicht nur eine deutliche Verbesserung der elastischen Eigenschaften, insbesondere der reversiblen Dehnbarkeit und Wechselknickfestigkeit, erzielen kann, wenn man den mit den obengenannten Pflropfpolymerisaten modifizierten Polyamiden einen für Polyamide üblichen Weichmacher zusetzt, sondern dass sich der Glanz und die Oberflächenbeschaffenheit der entsprechenden Formkörper auch bei relativ längerer Lagerung nicht merklich ändert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen bzw. daraus hergestellte Formkörper aus:

- I. 30-94, vorzugsweise 50-90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines Polyamids,
- II. 70-3, vorzugsweise 50-5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, eines Pflropfproduktes hergestellt aus
 - a) 50-95, vorzugsweise 70-90 Gew.-% eines vernetzten Polymerisats aus Butadien und/oder substituiertem Butadien, das gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% aus Styrol und/oder Acrylnitril aufgebaut sein kann, als Pflropfgrundlage und
 - b) 5-50 Gew.-%, vorzugsweise 30-10, von Pflropfmonomeren aus
 - α) 3-100 Gew.-% eines Esters der (Meth)acrylsäure
 - β) 0-80 Gew.-% Styrol und
 - γ) 0-80 Gew.-% (Meth)Acrylnitril,

wobei der Gelanteil der Pflropfgrundlage $\geq 70\%$, vorzugsweise $\geq 80\%$ in Toluol gemessen,

die Pflropfausbeute $G \geq 0,15$, vorzugsweise $\geq 0,40$, und der mittlere Teilchendurchmesser des Pflropfpolymerisats $\geq 0,1 \mu\text{m}$, vorzugsweise $0,2-0,6 \mu\text{m}$ insbesondere ca. $0,3-0,5 \mu\text{m}$ betragen soll,

III. 20-3, vorzugsweise 15-5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse eines für Polyamid üblichen geeigneten Weichmachers, und gegebenenfalls weiteren, üblichen Zuschlagstoffen,

wobei die Summe aus I.-III. bzw. a) und b) bzw. α)-γ) jeweils 100 Gew.-% ergeben muss.

Als Polyamide eignen sich alle thermoplastischen Polyamide, vorzugsweise teilkristalline Polyamide. So können als teilkristalline Polyamide für die erfindungsgemässen Formmassen Polyamid-6, Polyamid-6,6 und Copolymere aus diesen beiden Komponenten eingesetzt werden. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung aus dem Stand der Technik bekannt ist.

Ausserdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12 C-Atomen, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6.

Die Polyamide sollen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0-5,0, besonders bevorzugt von 2,5-4,5 aufweisen.

Für die Herstellung der Pflropfprodukte werden als Pflropfgrundlage vernetzte Dienkautschuke aus Polybutadien und/oder Polyisopren, die bis zu 40 Gew.-% Styrol und/oder Acrylnitril als Co-Monomere enthalten können, verwendet. Der Gelanteil des als Pflropfgrundlage verwendeten Polymeren sollte $\geq 70\%$, vorzugsweise $\geq 80\%$ (gemessen in Toluol) sein.

Die bevorzugte Pflropfgrundlage besteht aus vernetztem Polybutadien.

Pflropfmonomere im Sinne der Erfindung sind Acrylnitril, Styrol, Methacrylnitril, aliphatische Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit bis zu 22 C-Atomen. Bevorzugte Pflropfmonomere sind Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure. Von den Estern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure sind der Methyl-, der Ethyl-, der n-Butyl-, der tert.-Butyl-, der Octyl- und der Ethylhexylester besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemässen Pflropfprodukte können nach allen bekannten Polymerisationsverfahren (Emulsions-, Lösungs-, Masse-, Suspensions-, Fällungspolymerisation), sowie nach Kombinationen aus diesen Verfahren hergestellt werden.

Zur Herstellung der Pflropfprodukte wird das aufzupfropfende Monomere in Gegenwart der vorgebil-

deten Pffropfgrundlage polymerisiert. Es bildet sich dabei neben dem eigentlichen Pffropfpolymerisat auch freies Homopolymerisat. Unter Pffropfprodukte wird die Summe der eigentlichen Pffropfcopolymerisate und der freien Polymerisate verstanden. Die Menge des aufgefropften Monomeren und sein Molekulargewicht kann in weiten Grenzen durch Variation der Polymerisationsbedingungen beeinflusst werden. Hierzu gehören vor allem: Art des Polymerisationsverfahrens, Temperatur, Kativatorsystem, Molekulargewichtsregler, Rührbedingungen und Art der Monomer-Dosierung. Erfindungsgemäss sollte die Pffropfausbeute $G \geq 0,15$, vorzugsweise $G \geq 0,40$ betragen. Die Pffropfausbeute G bezeichnet das Mengenverhältnis von aufgefropftem Monomer zur Gesamtmenge der Monomeren in der Pffropfauflage und ist dimensionslos.

Bevorzugte Polymerisationsverfahren für die erfindungsgemässen Pffropfpolymeren ist die Emulsionspolymerisation.

Für die Herstellung der Pffropfprodukte durch Emulsionspolymerisation werden vernetzte, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation gewonnene Butadienpolymerisate als Pffropfgrundlagen bevorzugt. Erfindungsgemäss werden bevorzugt solche Pffropfprodukte, die einen «mittleren Teilchendurchmesser» d_{50} von 0,2-0,6 μm , vorzugsweise 0,3-0,5 μm , insbesondere ca. 0,4 μm aufweisen verwendet. [Zur Bestimmung vgl. W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972) 782-796 bzw. G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14 (1970), S. 111-129.]

Statt nur einer Pffropfgrundlage können auch Abmischungen verschiedener Pffropfgrundlagen zur Herstellung der Pffropfprodukte eingesetzt werden. Weiterhin können statt nur eines Pffropfproduktes auch Abmischungen mehrerer erfindungsgemässer Pffropfprodukte mit unterschiedlichem Aufbau zur Abmischung mit den Polyamiden herangezogen werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Formmassen werden ganz besonders bevorzugt Pffropfprodukte hergestellt aus

- a) 70-95 Gew.-%, vorzugsweise 75-90 Gew.-% eines vernetzten Polymerisates aus Butadien und/oder substituiertem Butadien, das zumindest aus 95 Gew.-% gegebenenfalls substituierten Butadien-Einheiten aufgebaut ist, als Pffropfgrundlage und
- b) 5-30 Gew.-%, vorzugsweise 10-25 Gew.-% von Methylmethacrylat als aufzupfropfendes Monomeres, wobei der Gelanteil der Pffropfgrundlage > 70%, vorzugsweise > 80 Gew.-%, in Toluol gemessen, die Pffropfausbeute $G \geq 0,15$, vorzugsweise $\geq 0,40$ und der mittlere Teilchendurchmesser des Pffropfcopolymerisats 0,2-0,6, vorzugsweise 0,3-0,5, insbesondere ca. 0,4 μm betragen soll, verwendet.

Als Weichmacher sind die für Polyamide üblichen, bekanntesten, vorzugsweise niedermolekulare Verbindungen geeignet. Insbesondere sind dies alle Substanzen, die in der Lage sind, die Einfriertemperatur der Polyamide abzusenken, ohne die chemische Na-

tur der Polyamid-Makromoleküle zu verändern. Hierzu gehören folgende Substanzklassen bzw. Substanzen: Aromatische Hydroxyverbindungen, wie z.B.: p-Oxybenzoesäure-2-ethylhexylester, Dioxybenzoesäureester, Phenole, aromatische Hydroxyaldehyde; aromatische Sulfonamide, wie z.B.: Benzolsulfonsäure-N-monomethylamid, Benzolsulfonsäure-N-butylamid, Toluolsulfonsäureamid, Toluolsulfonsäureethylamid, N-Cyclohexyl-p-toluolsulfonamid; Phthalsäureester, wie z.B.: Di-isopropylphthalat, Di-tert.-butylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Di-isononylphthalat, Di-isononyl-poly-tri-ethylenglykol-phthalat; Lactame, wie z.B. ϵ -Caprolactam, Laurinlactam; Lactone, Umsetzungsprodukte aus Hydroxycarbonsäuren und Alkylenoxyden, Acrylcyclohexanol, Abietylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol-Carbonsäureester, Pentantriol und seine Ester.

Geeignete Weichmacher im Sinne der Erfindung sind auch Alkylsulfonsäureester, die aus Alkylsulfochloriden, die 1-4, vorzugsweise 1-2, über die Kohlenwasserstoffkette statistisch oder regelmässig verteilte $-\text{SO}_2-\text{Cl}$ -Gruppen enthalten, und Phenolen hergestellt werden.

Geeignete Phenole sind Monophenole, wie z.B. Phenyl-, Diphenyl- und Naphthyl-Derivate sowie Bisphenole wie Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis(hydroxyphenyl)-ether, Bis(hydroxyphenyl)-sulfonide, Bis(hydroxyphenyl)-sulfon.

Beispiele für geeignete Alkylsulfonsäureester sind $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -Alkylsulfonsäure-p-phenylester $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -Alkyldi(sulfonsäure-p-phenylester) $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -Alkylsulfonsäure-p-phenyl-octyl-ester $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -Alkylsulfonsäure-p-hydroxybenzoesäure-iso-butylester

2,2-Bis $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -alkylsulfonsäure-4-phenylester]propan

2,2-Bis- $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -alkylsulfonsäure-3,5-dichlor-4-phenylester]propan.

Den erfindungsgemässen Formmassen werden als Weichmacher bevorzugt aromatische Sulfonamide und Lactame zugesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Polyamid-Formmassen kann in den üblichen Mischaggregaten wie Walzen, Kneter-, Ein- und Mehrwellenextruder bei üblichen Bedingungen erfolgen. Besonders geeignet sind Doppelwellenextruder.

Die Formmassen können auf den genannten Mischaggregaten hergestellt werden, indem die drei Komponenten I, II und III gemeinsam aufgeschmolzen und homogenisiert werden oder indem das Pffropfprodukt II in die Schmelze des Weichmachers (III)-haltigen Polyamids I oder indem die Weichmacher III in die aufgeschmolzene Mischung aus Polyamid I und Pffropfprodukt II eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemässen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel Nucleierungsmittel, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel sowie Farbstoffe, enthalten. Die Zusatzstoffe werden vorzugsweise bei der Compoundierung in reiner Form oder als Konzentrate zugesetzt.

Die erfindungsgemässen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer hervorragenden elastischen Eigen-

schaften besonders zur Herstellung von Schuhsohlen, Dichtungen oder Schläuchen.

Beispiele

Herstellung des Pfropfproduktes

In einem druckfesten Rührgefäß wird eine Lösung aus 80 Gew.-Teilen salzfreiem Wasser, 1,5 Gew.-Teilen Natriumsalz der disproportionierten Abietinsäure und 0,3 Gew.-Teilen Kaliumperoxidisulfat vorgelegt. Nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff und Einstellung der Innentemperatur auf 55°C werden 0,35 Gew.-Teile Dodecylmercaptan und X Gew.-Teile Butadien zugesetzt und polymerisiert. Mit absinkender Reaktionsgeschwindigkeit bei fortschreitender Polymerisation wird die Temperatur langsam auf 68°C angehoben.

Nach beendeter Polymerisation werden geringe Mengen des nicht umgesetzten Butadiens durch Ausrühren des erhaltenen Latex unter vermindertem Druck entfernt.

175 Gew.-Teile entsalztes Wasser und 0,3 Gew.-Teile Kaliumperoxidisulfat werden zugesetzt.

Nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff und Erwärmen auf 65°C werden 2 Gew.-Teile Emulgator (Na-Salz der disproportionierten Abietinsäure oder Alkylsulfonate), gelöst in 25 Gew.-Teilen Wasser sowie Y Gew.-Teile der in Tabelle 1 angegebenen Monomeren zugesetzt.

Die Zulaufdauer beträgt ca. 4 Stunden. Zur Vollständigkeit der Reaktion wird nach beendetem Zulauf noch 2 Stunden bei 65°C weiter gerührt.

Der so erhaltene Pfropfprodukt-Latex wird nach Zusatz von 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans (2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol) mit 2%iger MgSO₄/Essigsäure-Lösung (Mischungsverhältnis 1 : 1 Gew.-Teile) koaguliert, das Koagulat abgetrennt, salzfrei gewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet.

Die Zusammensetzung der Pfropfprodukte ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Pfropfprodukte			
Typ	X Gew.- Teile Butadien	Y Gew.-Teile Pfropf- monomeres	mittlerer Teilchen- durchmesser µm
A	80	20 n-BA/t-BA (8 : 2)	0,4
B	80	20 S/AN (72/78)	0,4

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Typ	X Gew.- Teile Butadien	Y Gew.-Teile Pfropf- monomeres	mittlerer Teilchen- durchmesser µm
C	80	20 MMA	0,4
D	60	40 MMA	0,4

n-BA = n-Butylacrylat

t-BA = tert.-Butylacrylat

S = Styrol

AN = Acrylnitril

MMA = Methylmethacrylat

Beispiele 1 - 19

Herstellung der Formmassen

Die Einarbeitung der Pfropfprodukte A bis D in Polyamid erfolgt in einem handelsüblichen, kontinuierlich arbeitenden Doppelwellenextruder ZSK 32 der Fa. Werner & Pfleiderer, in der das Polyamid bei Temperaturen von 270-290°C aufgeschmolzen wurde.

Durch einen zweiten Einfüllstutzen wurde das Pfropfprodukt in die Polyamid-Schmelze eindosiert. Stickstoffbeschleierung ist zweckmässig. Das Pfropfprodukt verteilt sich homogen im aufgeschmolzenen Polyamid. Über eine gesonderte Zuleitung wurde der Weichmacher mit Hilfe einer Dosierpumpe in die homogenisierte Schmelze von Polyamid und Pfropfpolymerisat eindosiert. Es kann vorteilhaft sein, die Schmelze vor dem Austritt aus der Düse zu entgasen. Die Zylindertemperaturen wurden so eingestellt, dass eine Massetemperatur von 270 bis 290°C gewährleistet war. Der Schmelzestrang der Mischung aus Polyamid, Pfropfprodukt und Weichmacher wurde in Wasser abgekühlt, granuliert und getrocknet. An diesem Granulat wurde die Weichmacher-Migration durch Gewichtsverluste nach Wasserlagerung (24 h bei 60°C) ermittelt. Die entsprechenden Werte sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Vom Granulat wurden ausserdem auf einer üblichen Spritzgussmaschine bei 260°C Normkleinstäbe (nach DIN 53 453), Flachstäbe (nach DIN 53 453) und Zugstäbe (nach DIN 53 455) verspritzt.

Geprüft wurde an den Normkleinstäben die Kerbschlagzähigkeit bei 25°C (nach DIN 53 453), an den Flachstäben die Wechselknickfestigkeit (in Anlehnung an DIN 53 359) und an den Zugstäben die relative reversible Dehnung (nach DIN 53 455).

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Formmassen sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

60

65

4

Tabelle 2

Bei- spiel	Pfropfprodukt		Polyamid		Weichmacher		rel. rev. Deh- nung	Wechsel- knickfestig- keit (Zahl der Hübe)	Kerbschlag- zähigkeit (23°C, kJ/m ²)	
	Typ	Gew.-%	Typ	η rel ¹⁾	Gew.-%	Typ				Gew.-%
1	A	30	PA-6	3,95	60	I	10	26	42.000	42
2	B	30	PA-6	3,95	60	I	10	25	35.000	23
3	C	30	PA-6	3,95	60	I	10	35	62.000	48
4	D	30	PA-6	3,95	60	I	10	32	48.000	26
5 ¹⁾	A	40	PA-6	3,95	60	-	0	18	7.000	47
6 ¹⁾	B	40	PA-6	3,95	60	-	0	17	4.000	25
7 ¹⁾	C	40	PA-6	3,95	60	-	0	20	8.000	53
8 ¹⁾	D	40	PA-6	3,95	60	-	0	19	7.500	28
9	C	10	PA-6	3,95	80	I	10	23	36.000	29
10 ¹⁾	C	20	PA-6	3,95	80	-	0	16	3.500	51
11 ¹⁾	C	10	PA-6	3,95	90	-	0	15	2.000	9
12	C	40	PA-6	3,95	50	I	10	41	95.000	43
13 ¹⁾	C	50	PA-6	3,95	50	-	0	22	8.000	47
14	C	30	PA-6	3,95	60	II	10	36	76.000	49
15	C	20	PA-66	3,05	62,5	I	12,5	33	53.000	36
16 ¹⁾	C	32,5	PA-66	3,05	67,5	-	0	15	2.500	41

¹⁾ gemessen in m-Kresol bei 23°C

I = Benzolsulfonsäure-N-monomethylamid

¹⁾ Vergleichsbeispiel

II = Benzolsulfonsäure-N-butylamid

Tabelle 3

Versuche zur Weichmacher-Migration

Bei- spiel	Pfropfprodukt		Polyamid		Gew.-%	Weichmacher		migrierter nach 5 Tagen/Gew.-%	Weichmacher- anteil nach 10 Tagen/Gew.-%
	Typ	Gew.-%	Typ	η rel		Typ	Gew.-%		
17 ¹⁾	-	-	PA-6	3,95	90	I	10	2,8	3,1
18 ¹⁾	-	-	PA-6	3,95	90	II	10	1,6	1,9
12	C	40	PA-6	3,95	50	I	10	1,6	1,95
3	C	30	PA-6	3,95	60	I	10	1,8	2,1
19	C	40	PA-6	3,95	50	II	10	0,57	0,95

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen aus

I. 30-94 Gew.-% wenigstens eines Polyamids,

II. 70-3 Gew.-% eines Pfropfproduktes hergestellt aus

a) 50-95 Gew.-% eines vernetzten Polymerisats aus Butadien und/oder subst. Butadien, das gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% aus Styrol und/oder Acrylnitril aufgebaut sein kann, als Pfropfgrundlage und

b) 5-50 Gew.-% von Pfropfmonomeren aus

α) 3-100 Gew.-% eines Esters der (Meth)Acrylsäure

β) 0-80 Gew.-% Styrol und

γ) 0-80 Gew.-% (Meth)Acrylnitril,

wobei der Gelanteil der Pfropfgrundlage \geq 70% in Toluol gemessen, die Pfropfausbeute $G \geq$ 0,15 und der mittlere Teilchendurchmesser des Pfropfcopolymerisats \geq 0,1 μ m betragen soll,

III. 20-3 Gew.-% eines für Polyamid üblichen Weichmachers und gegebenenfalls weiteren, üblichen Zuschlagstoffen,

wobei die Summe I.-III. bzw. a) und b) bzw. α) - γ) jeweils 100 Gew.-% ergeben muss.

2. Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend 50 bis 90 Gew.-% der Komponente I, 50-5 Gew.-% der Komponente II und 15-5 Gew.-% der Komponente III.

3. Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente II aus 70-90 Gew.-% der Komponente a) und 30-10 Gew.-% der Komponente b) hergestellt wurde.

4. Formmassen nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein vernetztes Polybutadien ist und die Komponente b) aus dem Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl-, Octyl- oder Ethylhexylester der (Meth)acrylsäure aufgebaut ist.

5. Formmassen nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gelanteil der Pflropfgrundlage ≥ 80 Gew.-%, die Pflropfmasse $G \geq 0,40$ und der mittlere Teilchendurchmesser des Pflropfpolymerisats $0,2-0,6 \mu\text{m}$ betragen soll.

6. Formmassen nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass als Weichmacher aromatische Hydroxyverbindungen, aromatische Sulfonamide, Phthalsäureester, Lactame, Lactone oder Alkylsulfonsäureester verwendet werden.

7. Formkörper hergestellt aus Formmassen nach Ansprüchen 1-5.

Claims

1. Thermoplastic moulding compositions comprising

- I. 30-94% by weight of at least one polyamide,
II. 70-3% by weight of a graft product prepared from

a) 50-95% by weight of a cross-linked polymer of butadiene and/or subst. butadiene, which can optionally be composed to an extent of up to 40% by weight of styrene and/or acrylonitrile, as the graft substrate, and

b) 5-50% by weight of graft monomers of

α) 3-100 by weight of an ester of (meth)acrylic acid,

β) 0-80% by weight of styrene and

γ) 0-80% by weight of (meth)acrylonitrile,

wherein the gel content of the graft substrate should be $\geq 70\%$, measured in toluene, the graft yield should be $G \geq 0.15$ and the average particle diameter of the graft copolymer should be $\geq 0.1 \mu\text{m}$,

- III. 20-3% by weight of a plasticiser customary for polyamide and optionally other customary additives,

the sum of I.-III. and of a) and b) and of, α) - γ) having in each case to equal 100% by weight.

2. Moulding composition according to claim 1, containing 50-90% by weight of component I, 50-5% by weight of component II and 15-5% by weight of component III.

3. Moulding composition according to claim 1 or 2, characterised in that component II has been prepared from 70-90% by weight of component a) and 30-10% by weight of component b).

4. Moulding composition according to claims 1-3, characterised in that component a) is a cross-linked polybutadiene and component b) is composed of the methyl, ethyl, n-butyl, tert.-butyl, octyl or ethylhexyl ester of (meth)acrylic acid.

5. Moulding composition according to claims 1-4, characterised in that the gel content of the graft substrate should be $\geq 80\%$ by weight, the graft yield should be $G \geq 0.40$ and the average particle size of the graft polymer should be $0.2-0.6 \mu\text{m}$.

6. Moulding composition according to claims 1-4, characterised in that aromatic hydroxyl compounds, aromatic sulphonamides, phthalic acid esters, lactams, lactones or alkylsulphonic acid esters are used as the plasticisers.

7. Mouldings produced from moulding compositions according to claims 1-5.

Revendications

1. Matières à mouler thermoplastiques comprenant

I. 30-94% en poids d'au moins un polyamide,

II. 70-3% en poids d'un produit de greffage préparé à partir de

a) 50-95% en poids d'un polymère réticulé de butadiène et/ou de butadiène substitué qui peut être formé, le cas échéant jusqu'à 40% en poids, de styrène et/ou d'acrylonitrile, comme substrat de greffage et

b) 5-50% en poids de monomères à greffer formés de

α) 3-100% en poids d'un ester d'acide (méth)acrylique,

β) 0-80% en poids de styrène et

γ) 0-80% en poids de (méth)acrylonitrile,

la proportion de gel du substrat de greffage devant avoir une valeur supérieure ou égale à 70%, mesurée dans le toluène, le rendement de greffage G devant avoir une valeur supérieure ou égale à 0,15 et le diamètre moyen des particules du copolymère greffé devant avoir une valeur supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{m}$,

III. 20-3% en poids d'un plastifiant classique pour polyamide et, le cas échéant, d'autres additifs classiques,

chacune des sommes de I. à III. et de a) et b) et α) à γ) devant être égale à 100%.

2. Matières à mouler suivant la revendication 1, contenant 50 à 90% en poids de composant I, 50 à 5% en poids de composant II et 15 à 5% en poids de composant III.

3. Matières à mouler suivant la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que le composant II a été obtenu à partir de 70 à 90% en poids du composant a) et de 30 à 10% en poids du composant b).

4. Matières à mouler suivant les revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le composant a) est un polybutadiène réticulé et le composant b) est formé de l'ester de méthyle, d'éthyle, de n-butyle, de tertio-butyle, d'octyle ou d'éthylhexyle de l'acide (méth)-acrylique.

5. Matières à mouler suivant les revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la proportion de gel du substrat de greffage doit être supérieure ou égale à 80% en poids, le rendement de greffage G doit être

supérieur ou égal à 0,40 et le diamètre moyen des particules du polymère greffé doit aller de 0,2 à 0,6 μm .

6. Matières à mouler suivant les revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'on utilise comme plastifiants des composés hydroxyliques aromatiques, des sulfamides aromatiques, des esters de l'acide phtalique, des lactames, des lactones ou des esters alkyliques d'acide sulfonique.

7. Pièces moulées produites à partir de mélanges à mouler suivant les revendications 1-5.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

7